

イソポリニオブ酸、イソポリタンタル酸の合成、 構造および有機溶媒中での反応

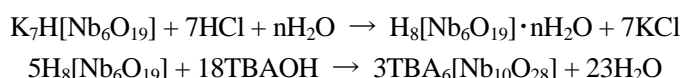
関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 矢ヶ崎研究室 松本 未来

<序論>

高酸化状態の前期遷移金属元素(V^V 、 Nb^V 、 Ta^V 、 Mo^{VI} 、 W^{VI} 等)はポリ酸と呼ばれるクラスター状の多核オキソアニオンを形成する。これまでのポリ酸の研究は主に V 、 Mo 、 W の化合物に集中しており、 Nb や Ta のポリ酸の化学は非常に遅れていた。本研究では Nb と Ta のイソポリ酸について以下の 4 種類の研究を行った。

1. $TBA_6[Nb_{10}O_{28}]$ 、 $TBA_8[Nb_{20}O_{54}]$ の合成及び酸塩基による可逆的な反応

$TBA_8[Nb_{20}O_{54}]$ (アニオン構造は図 1 右、 $TBA=n-Bu_4N^+$)は原料となった物質と NO を反応させる事で合成されたが、この原料は完全にはキャラクタライズされていなかった。本研究ではこの原料が $TBA_6[Nb_{10}O_{28}]$ であり、アニオンは図 1 左に示す構造を持つ事を明らかにした。そして、合成法を次式の化学量論に基づく様に改善し、 $TBA_6[Nb_{10}O_{28}]$ の収率を従来法の 19%から 45%と 2 倍以上に向上させる事に成功した。



また、これら 2 種の化合物が単量体-二量体の関係にある事に注目し、酸塩基により可逆的に相互変換する事を明らかにした(図 1)。二量化反応については、 $TBA_6[Nb_{10}O_{28}]$ をジクロロメタンに溶解するだけでも進行する事が分かり、より簡便な $TBA_8[Nb_{20}O_{54}]$ の合成法を確立した(収率 82%)。更にこの二量化反応は溶液 IR スペクトルにより追跡する事が出来、その結果この反応が原料に関する二次で進行する事を示す事が出来た。

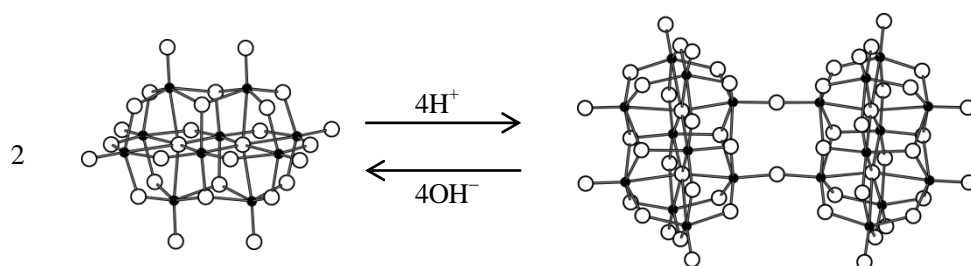


図 1. $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ (左)と $[Nb_{20}O_{54}]^{8-}$ (右)の酸塩基による可逆的な相互変換。
黒丸は Nb、白丸は O を示している。

2. 有機ロジウムを担持したイソポリニオブ酸の合成の試み

ポリ酸は酸化物表面に類似した最密充填酸素表面を持つ。 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ は 9 つの酸素原子が最密充填した台形の酸素表面を持つ(図 2)。これらの酸素原子の中で最もベシシティーの高い酸素原子を明らかにする事は、ポリ酸及び酸化物の基礎的な知見を得る為に以前から興味を持たれて来た。本研究では $TBA_6[Nb_{10}O_{28}]$ に酸、 $Cp^*Rh(Cp^*=$ ペンタメチルシクロペンタジエニル)、 $MeOH$ を反応させる事により、これらの担持サイトからベシシティーの高い酸素原子の特定を試みた。

酸を反応させてもプロトン化物は得られず二量化するという結果が得られた。

Cp^*Rh との反応では黄色の微結晶が得られ、 1H NMR 及び IR スペクトルより担持された事が示唆されたが、X 線結晶構造解析に適した単結晶を得る事は出来ていない。そこで、 ^{17}O NMR スペクトルより溶液構造を探った。そ

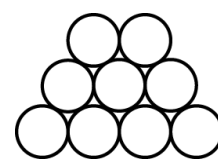


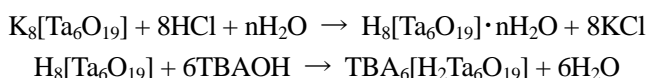
図 2. $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ の持つ最密充填酸素表面。

の結果、末端酸素ではなく二架橋酸素部分に担持されている事が示唆された。

続いて MeOH との反応で得られた化合物は、 $\text{TBA}_8[\text{Nb}_{20}\text{O}_{54}]$ と MeOH との反応から得られた化合物とほぼ同じ IR 及び ^1H NMR スペクトルを示した。1ヶ所の酸素原子にメチル基が付加した場合、 ^1H NMR スペクトルでメチル基由来のピークは1本しか現れないが、複数本見られた。両反応で同じ化合物が得られている事から、溶液中で付加サイトが入れ替わり、複数異性体が形成された事が伺える。つまり、 $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 中のいくつかの酸素原子はほぼ同程度のベシシティーである事が示唆された。

3. $\text{TBA}_6\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ の合成と構造

イソポリタantal酸はLindqvist構造を持つアルカリ金属塩、 $\text{A}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) しか報告例がなかった。これらは全て水にしか溶解しない。溶液中での優勢種もこの Lindqvist 構造であるが、pH によりモノ、ジ、トリプロトン化物が形成される事が溶液の研究で示唆されている。しかし、単離されたのはプロトンが付加していない化合物しかなかった。その為、ヘキサタantal酸は安定なプロトン化物を形成出来ないのではないかととも言われた。本研究ではカチオンに TBA を用いる事で初めてイソポリタantal酸のジプロトン化物($\text{TBA}_6\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$)を合成単離し、構造的にキャラクタライズする事に成功した(図3)。合成は以下の式に基づいて行った。この合成は水溶液中で行ったが、この化合物は非常に吸湿性が高く、水溶液から結晶化する事は出来なかった。しかし、有機溶媒に変える事で結晶化する事が出来た。



この結晶のアニオン構造は、DFT 計算により算出された結果と良く一致する事が分かった。同様の比較をカリウム塩($\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$)中のアニオン構造とプロトンが付加していない $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ の DFT 計算結果と比較すると、今回の化合物程は一致しなかった。以上の結果より、カチオンの大きさや電荷密度の違いがアニオン構造への影響に関与している事を示せ、理論化学にも有用な情報を与える事が出来た。

4. 水素結合により四量化した $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ の合成及び、新規イソポリタantal酸の合成研究

有機溶媒に可溶なイソポリタantal酸の合成は、イソポリタantal酸の有機溶媒中での反応を可能にした。そして新たに2種類の化合物を単離する事に成功した。

1種類目は $\text{TBA}_6[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 又は $\text{TBA}_6[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 結晶化前のクルードの粉末を出発物質として合成した。出発物質のトルエン溶液を一晩加熱攪拌後、ジエチルエーテルを加えて静置する事で粒状結晶が得られた。元素分析値より、組成は $\text{TBA}_5[\text{Ta}_9\text{O}_{25}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ である事が分かった。結晶構造は明らかになっていないが、以上の結果と IR スペクトルより、この化合物はLindqvist構造以外の構造を持つ事が示唆された。

$\text{TBA}_6[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ も結晶化前のクルードの粉末も、更に真空乾燥させる事でトルエンに難溶の化合物に変化した。2種類目の化合物はこの化合物を出発物質として用いた。これをトルエンを混合し、一晩加熱攪拌すると、一度全て溶解した後、微結晶が析出した。この微結晶をTHF/ジエチルエーテルで再結晶する事でブロック状結晶を得た。元素分析の結果は、 $\text{TBA}_{14}\text{H}_{18}[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{THF}$ の組成と良く一致した。また、X線結晶構造解析から結晶中で4つの Ta_6O_{19} ユニットが水素結合により四量化している事が明らかになった。この様に水素結合により多量化したポリ酸はモリブド白金酸でも知られているが、溶液中でもその構造を維持しているかまでは明らかになっていない。本研究ではこの構造が溶液中でも保持されている事を ^1H NMR スペクトル(脱水・加水によるスペクトルの変化、Spin Saturation Transfer 実験)より明らかにした。更に、溶液中でのアニオン半径を ^1H NMR でパルス磁場勾配スピンエコー実験より算出した拡散係数から見積もった。その結果は結晶構造中のよりも大きく算出されたが、これは溶液中でアニオン周りにカチオンが弱く結合している為であると考えられる。

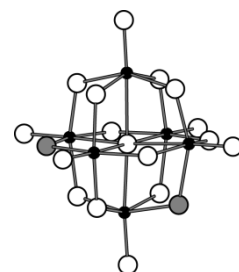


図3. $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ の構造(Lindqvist 構造)。黒丸はTa、それ以外はO。灰色の酸素にプロトンが付加している。

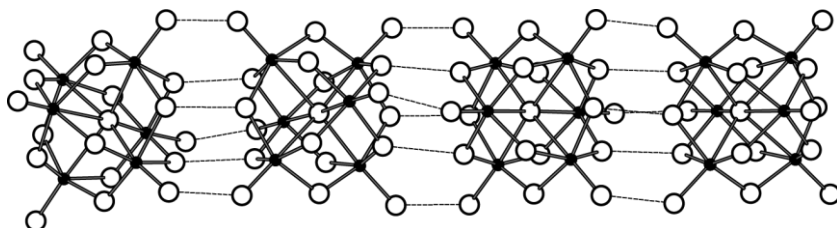


図4. 水素結合により四量化した Ta_6O_{19} 。黒丸はTa、白丸はO。点線は水素結合を表している。